

0717701-1

На правах рукописи

Рязанова Лилия Зиннатулловна

**МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО
КАУЧУКА СМЕСЯМИ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ЛАКТАМОВ**

02.00.06 – Химия высокомолекулярных соединений

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань - 2000

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс Казанского государственного технологического университета

Научный руководитель: -доктор технических наук, профессор
В.П. Архиреев

Официальные оппоненты -доктор технических наук,
профессор Вольфсон С.И.
-доктор технических наук,
профессор Галимов Э.Р.

Ведущая организация: Казанский химический
научно-исследовательский институт
г. Казань

Защита состоится «15» ноября 2000 г. в 11³⁰ часов в
заседании диссертационного совета Д 063.37.01 при Казанском
государственном технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 10 октября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Н.А. Охотина

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947796

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

ПРОВЕРЕНО
20.04.81

Актуальность проблемы улучшения технологических и эксплуатационных свойств бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС), обусловлена при его широкой промышленной базе и относительно невысокой стоимости необходимостью поиска новых областей промышленного использования этого эластомера.

Резины на основе СКМС характеризуются малой стойкостью к действию масел, алифатических и ароматических растворителей, топлив и других агрессивных сред, однако, они обладают ценным комплексом высоких физико-механических показателей.

Возможность улучшения качественных характеристик СКМС основана преимущественно на изменении макромолекулярных параметров: микро- и макроструктуры, состава и степени разветвленности, в конечном итоге определяющих весь комплекс свойств резин на его основе. В данном аспекте наибольшие эффекты с точки зрения их промышленной реализации могут быть связаны с химической модификацией этого каучука в процессе синтеза или переработки.

Химическая модификация полимеров в течение нескольких десятилетий привлекает внимание исследователей всего мира, т.к. позволяет направленно изменять свойства каучуков и резин на их основе. Немалые теоретические и практические успехи в этой области были достигнуты отечественными учеными, однако следует иметь в виду, что приоритетным считалось направление модификации синтетических каучуков, связанное с приближением их свойств к натуральному каучуку (НК). В настоящее время, в условиях изменившейся экономической конъюнктуры, когда каучуки приближаются по стоимости к импортному НК, эта проблема постепенно утрачивает свою актуальность и на первый план снова выходит традиционная для модификации эластомеров задача придания каучукам общего назначения специальных свойств, в первую очередь, повышенных адгезионных характеристик, износостойкости, долговечности и стойкости к действию агрессивных сред.

Сложились различные способы осуществления модификации полимеров, целесообразность которых определяется, прежде всего, эффективностью действия, невысокой стоимостью и технологичностью добавок. С этой точки зрения использование смесей модификаторов с целью получения значительных и, тем более, неаддитивных эффектов представляет теоретический и прикладной интерес. Такие химически активные смесевые модификаторы обладают полифункциональным действием и позволяют целенаправленно регулировать технические свойства эластомерных композиций и вулканизатов на их основе применительно к условиям эксплуатации и к тому же приводят к

комплексному улучшению свойств каучуков и потому являются наиболее эффективными.

Целью данной работы является разработка новых эффективных способов и изучение закономерностей химической модификации нестереорегулярного синтетического бутадиен-метилстирольного каучука смесями химически активных соединений, содержащими различные функциональные группы (эпоксидные и амидные), для создания материалов с улучшенным комплексом базовых свойств, позволяющим существенно расширить области их практического использования.

Поставленная цель достигалась решением следующих конкретных задач:

- исследованием механизма химического взаимодействия между компонентами в смеси;
- исследованием влияния природы модификатора на структуру и физико-механические свойства каучуков и резиновых смесей на их основе;
- изучением механизмов совместного действия модифицирующих добавок различной природы;
- выявлением оптимальной суммарной концентрации и соотношения добавок в наиболее эффективной модифицирующей системе;
- отработкой условий и режимов модификации;
- исследованием некоторых областей практического использования разработанного способа модификации.

Научная новизна работы

Предложен и разработан новый способ химической модификации СКМС на стадии переработки сырого каучука химически активными смесевыми композициями, в состав которых входят эпоксисодержащие соединения и ε -капролактамы, основанный на образовании привитых олигомерных фрагментов различной природы и дополнительных поперечных сшивок и приводящий к комплексному улучшению свойств каучука.

Спектроскопическими методами (ИК-, ЯМР-) исследовано химическое взаимодействие в реальных и модельных системах, а также структура выделенных при этом продуктов. Показано, что механизм модифицирования заключается в последовательном присоединении компонентов смеси к полимеру по 1,2-двойным связям с образованием привитых фрагментов микроблочного типа. Знание этого механизма позволяет направленно регулировать молекулярную и надмолекулярную структуру модифицированного СКМС.

Определены оптимальные концентрации и соотношения модификаторов, приводящие к комплексному улучшению ряда технологических и эксплуатационных свойств исследуемых полимеров.

Практическая ценность работы состоит в ее направленности на разработку эффективных способов улучшения свойств полимеров, в частности:

- повышение износостойкости и усталостной выносливости резин на основе СКМС;

- увеличение адгезии каучука к металлическому корду;

- повышение стойкости резин к действию агрессивных сред;

- увеличение температурного интервала перерабатываемости и эксплуатации каучука и резин на его основе.

Апробация работы. Полученные в работе результаты представлялись на девятой международной конференции молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», (Казань, Россия, 1998 г.), европейской конференции по молекулярной физике «Морфология и микромеханика в полимерах» (Мерзебург, Германия, 1998 г.), II Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Саратов, Россия, 1999 г.), седьмом проблемном семинаре «Разрушение и деформация полимеров» (Мерзебург, Германия, 1999г.), девятом и десятом симпозиумах «Проблемы шин и резинокордных композитов» (Москва, Россия, 1998, 1999гг.), ежегодных научных сессиях Казанского государственного технологического университета (1998, 1999, 2000 г.г.), XII и XIII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98», «МКХТ-99» (Москва, Россия, 1998, 1999 гг.), V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99» (Нижнекамск, Россия, 1999г.), Втором Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале XXI века» (Черноголовка, Россия, 2000г).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 118 стр., содержит 17 табл. и 30 рис., перечень литературы из 153 наименований и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, заключения, списка использованной литературы и приложения.

Автор выражает глубокую и искреннюю признательность доктору педагогических наук, кандидату технических наук, профессору Кочневу Александру Михайловичу за помощь, оказанную в работе над диссертацией.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и научная новизна работы, отмечены положения, выносимые на защиту, показана практическая ценность выполненных исследований.

Анализ периодической литературы, монографий и патентных источников в области модификации нестереорегулярных каучуков и резин на их основе, проведенный в первой главе «О некоторых способах модификации бутадиенстирольного каучука», показал, что, несмотря на огромный накопленный эмпирический материал, практически отсутствуют теоретические основы модификации полимеров. Между тем, дефицит концептуальных воззрений обуславливает в настоящее время, несмотря на множество предложенных способов модификации полимеров, отсутствие таких, которые обеспечивали бы направленное и прогнозируемое и, по возможности, комплексное улучшение их свойств. Для создания такой концепции необходимо рассмотреть ряд вопросов, касающихся: анализа накопленного экспериментального материала; изучения влияния химической природы полимера и модификатора; пространственной ориентации макромолекул; совместимости полимера и добавки; влияния фазового состава компонентов на изменение свойств; реакционной способности, механизмов и конверсии при химическом взаимодействии между полимером и модификатором. Рассмотрены различные способы осуществления модификации эластомеров и резин, свойства используемых модификаторов различной природы и дана оценка эффективности действия этих добавок и их смесей.

Вторая глава «Экспериментальная часть» посвящена описанию объектов и методов исследования, используемых в работе. Объектом модификации в работе служил бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-15АРКМ (ГОСТ 11138-78) производства АО «Каучук» г.Стерлитамак. В качестве модификаторов в работе использовались эпоксидная смола ЭД-20 и ϵ -капролактam. Введение добавок в каучук осуществлялось на вальцах при температуре 60°C.

Изменения тонкой химической структуры модифицированного каучука изучали методом ИКС на приборе Specord-75 IR. Содержание двойных связей в СКМС определялось по полосам поглощения при 910, 765 см⁻¹.

Изучение продуктов взаимодействия модельных реакций проводилось с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии на приборе «Gemini-200» фирмы «Varian» с рабочей частотой 200 МГц для протонов.

Температурные переходы в исходных и модифицированных каучуках и резиновых смесях определялись с помощью термомеханического анализа.

Реологические, физикомеханические, электрические и другие характеристики исходных и модифицированных образцов определяли в соответствии с требованиями действующих государственных стандартов.

В третьей главе «Модификация СКМС химически активными соединениями» исследовалась модифицирующая система, состоящая из эпоксидной смолы и ϵ -капролактама, характеризующаяся хорошим распределением в резиновых смесях и позволяющая получать высокие значения ряда характеристик. Компоненты этой системы, взятые в отдельности, не приводят к существенному повышению комплекса свойств СКМС, а при совместном их применении это стремление реализуется. Очевидно, в данном случае правомерно говорить о взаимной активации компонентов за счет химического взаимодействия в системе.

1. *Исследование химического взаимодействия в модельных и реальных модифицированных системах.* ЯМР ^1H - спектры (рис. 1) продуктов взаимодействия бинарных модельных систем (ЭХГ + ϵ -капролактама) показывают, что:

1. Происходит раскрытие лактамных циклов (при температуре 150°C). Увеличивается отношение интегральной площади триплета 2,246-0,856 м.д. (CH_2) по отношению к сигналу 2,611-2,247 м.д. ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$) по сравнению с соответствующими пиками в исходной смеси.

2. Снижается количество эпоксигрупп на 80 % (уменьшаются сигналы 2,956-2,734 и 2,733-2,612 м.д.).

3. Происходит взаимодействие раскрывшихся лактама и эпоксидного кольца с образованием сложноэфирных группировок атомов (4,976-4,631 м.д.).

4. Образуются простые эфирные связи (4,425-3,910 и 3,909-3,342 м.д.), свидетельствующие о гомополимеризации эпихлоргидрина.

В качестве модели, содержащей три компонента, была использована смесь гексена-1, эпихлоргидрина и ϵ -капролактама. Изучение ЯМР ^1H - спектров тройных систем к описанному выше добавляет два изменения, связанные как с исчезновением двойных связей в непредельном мономере при его взаимодействии с эпоксисоединением, так и с уширением пика в области 1,842-1,445 м.д., что свидетельствует о значительном нарастании молекулярной массы в системе.

Следует обратить внимание на тот факт, что при массовом соотношении модифицирующих компонентов 1:1 происходит уменьшение эпоксидных групп (на 80 %) и раскрытие лактамных циклов (на 25 %). Такой уровень изменения количества функциональных групп, очевидно, определяет состав образующегося продукта взаимодействия, в котором на три эпоксидных звена приходится один раскрытый лактамный цикл. Наличие такого характера взаимодействия

подтверждается данными по определению молекулярной массы методом криоскопии, значения которой находятся в пределах 450-470.

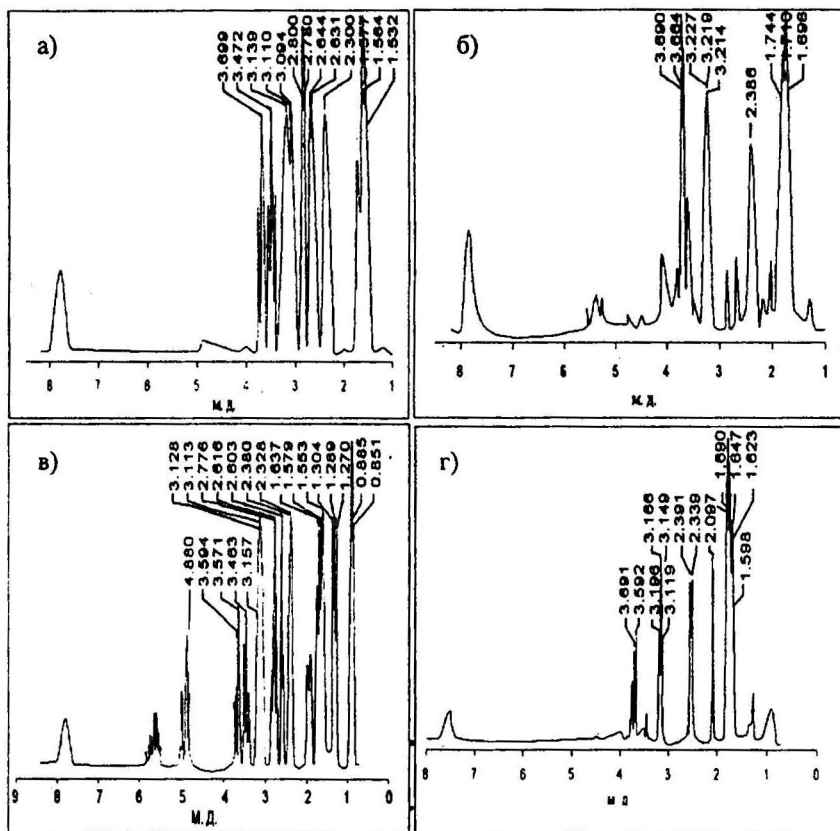


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектры бинарной смеси эпихлоргидрин - ϵ -капролактам (а), продукта их взаимодействия (б), тройной смеси гексен-1 - эпихлоргидрин - ϵ -капролактам (в) и продукта их взаимодействия (г).

Наиболее очевидным доказательством наличия химического взаимодействия между каучуком и эпоксидной смолой является появление новых полос поглощения на ИК-спектрах (рис. 2а) модифицированного каучука в области 1230 см^{-1} и 1190 см^{-1} , соответствующих асимметричным валентным колебаниям простых эфирных группировок атомов. Одновременно уменьшаются

интенсивность полосы поглощения в области 910 см^{-1} , соответствующей неплоским деформационным колебаниям винильной группы и интенсивность полосы в области 765 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям цис- $\text{C}=\text{C}$ связи в цепи полимера. Наличие в модифицированном каучуке новой полосы в области 840 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям эпоксигруппы свидетельствует о существовании в системе непрореагировавших фрагментов смолы. Увеличение интенсивности полосы 1650 см^{-1} , отвечающей за валентные колебания бензольного кольца, также можно считать косвенным доказательством взаимодействия между компонентами системы. Изменения интенсивности полос поглощения в других областях спектра не было обнаружено. Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакция эпоксидов с каучуком идет именно по непредельным группировкам атомов.

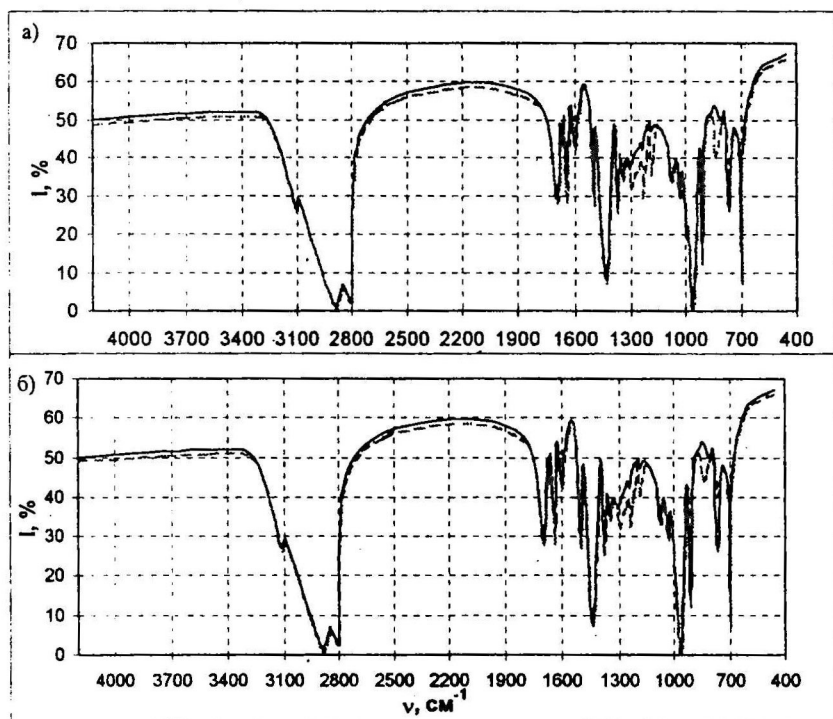
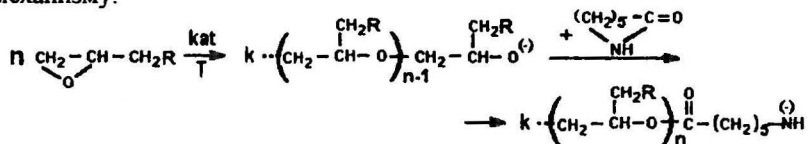


Рис. 2. ИК-спектры СКМС, исходного (—) и модифицированного ЭД-20 (--- а) и смесью модификаторов ЭД-20 и ϵ -капролактама (--- б)

В отличие от эпоксисоединений, анализ ИК-спектров СКМС, модифицированного ϵ -капролактамом, показал отсутствие взаимодействия в этой системе, так как сколько-нибудь заметного изменения интенсивности полос поглощения не произошло.

При рассмотрении СКМС, модифицированного смесью ЭД и ϵ -капролактама, на ИК-спектрах (рис. 26) продукта взаимодействия наблюдаются аналогичные описанным выше изменения полос поглощения, причем уменьшение интенсивности в области колебаний двойных связей в каучуке более значительно, а появляющиеся полосы поглощения, соответствующие колебаниям простых эфирных связей, напротив, менее выражены. Появляется пик при 1720 см^{-1} , соответствующий колебаниям карбонильной группы в полимерной цепи, что свидетельствует о раскрытии части лактамных циклов. Также заметно уменьшается интенсивность полосы 840 см^{-1} , т.е. доля непрореагировавшей эпоксидной смолы снижается.

На основе результатов исследования взаимодействия компонентов модельной системы между собой можно предположить, что реакция эпоксисоединения с ϵ -капролактамом будет протекать по следующему механизму:



Введение модификаторов в СКМС производится на стадии пластикации сырого каучука до введения компонентов стандартных резиновых смесей и, поскольку эпоксидная компонента системы бифункциональна, в ней, как в ходе смешения на вальцах, так и при вулканизации, могут протекать дальнейшие реакции присоединения, причем на концах растущей цепи всегда будут находиться центры, активные и по отношению к каучуку и, вероятно, к ингредиентам резиновых смесей. Таким образом, образование продуктов объясняет комплексность модифицирующего влияния добавок.

2. *Модификация СКМС индивидуальными добавками.* Все концентрационные зависимости вулканизатов на основе СКМС, модифицированного как смолой ЭД-20, так и ϵ -капролактамом, носят экстремальный характер в области малых добавок, т.е. оптимумы свойств приходится на 1-3 масс.ч. модификатора. Поэтому для смесевых композиций и была выбрана суммарная концентрация, равная 3 масс.ч.

Эпоксидная смола вступает во взаимодействие с 1,2-двойными связями в каучуке, образуя протяженные привитые фрагменты и дополнительную редкую пространственную сетку. При этом

макромолекулярная подвижность и гибкость цепи таких модифицированных образцов падает. Этот факт закономерно приводит к изменению параметров, непосредственно связанных с течением: повышается характеристическая вязкость растворов, вязкость по Муни, несколько улучшаются физико-механические характеристики и сопротивление раздиру. Также под влиянием ЭД-20 улучшаются эластические свойства и пластичность резин (табл. 1).

В системах, модифицированных индивидуальным ϵ -капролактамом, наблюдаются закономерности, обусловленные отсутствием какого-либо взаимодействия его с полимером. В данном случае лактам играет роль наполнителя и ускорителя вулканизации. С учетом этого фактора можно предположить, что свойства СКМС, модифицированного ϵ -капролактамом, будут меняться незначительно, что экспериментально подтверждается. Однако в процессе эксплуатации изделий этот модификатор способен проявлять некоторое стабилизирующее действие, связывая радикалы, образующиеся в процессе термического и светового старения: растут на 23 % динамическая выносливость и на 35 % износостойкость (табл. 2).

Таблица 1
Свойства вулканизатов на основе СКМС,
модифицированного ЭД-20.

Показатели	+ 3 % ЭД-20
1. Оптимальное время вулканизации, мин	16
2. Остаточное удлинение, %	26
3. Напряжение при удлинении 300%, МПа	3,8
4. Сопротивление раздиру, МПа	6,49
5. Относительное удлинение, %	810
6. Сопротивление разрыву, МПа	14,9
7. Эластичность по отскоку, %	35
8. Твердость, усл. ед.	46
9. Температура хрупкости, °С	-56
10. Истираемость, см ³ /кВт ч	260
11. Динамическая выносливость при многократном растяжении, тыс.ц.	46

Таблица 2
Свойства вулканизатов на основе СКМС,
модифицированного ϵ -капролактамом

Показатели	+ 3 % ϵ -капр.
1. Оптимальное время вулканизации, мин	12
2. Остаточное удлинение, %	35
3. Напряжение при удлинении 300%, МПа	7,3
4. Сопротивление раздиру, МПа	5,58
5. Относительное удлинение, %	450
6. Сопротивление разрыву, МПа	13,5
7. Эластичность по отскоку, %	37
8. Твердость, усл. ед.	49
9. Температура хрупкости, °С	-58
10. Истираемость, см ³ /кВт ч	140
11. Динамическая выносливость, при многократном растяжении, тыс.ц.	8

2. Модификация СКМС бинарными смесями химически активных соединений. Наличие в каучуке протяженных привитых фрагментов модифицирующих компонентов и поперечных связей соответствующей структуры существенно сказывается на комплексе базовых характеристик как модифицированного СКМС, так и резин на его основе. В частности,

введение смеси модификаторов приводит к повышению напряжения при заданном удлинении и условной прочности при растяжении, а также сопротивления раздиру (рис.3), износостойкости, морозостойкости, твердости и др. (табл. 3).

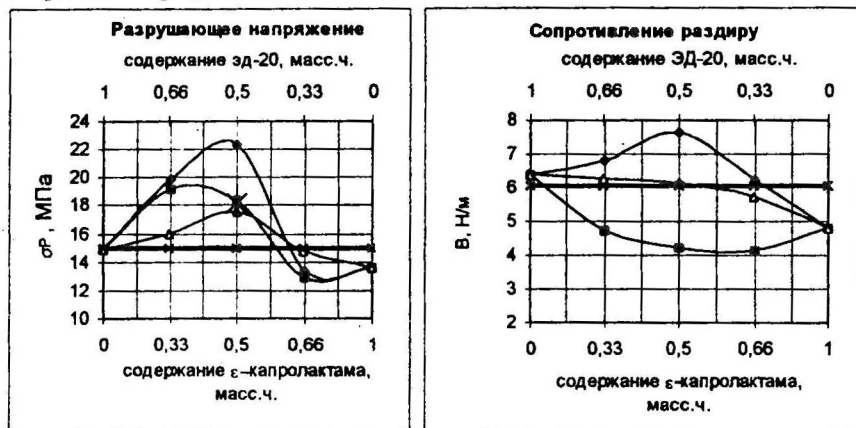


Рис. 3. Прочностные характеристики резин на основе СКМС, модифицированного смесью ЭД-20 и ε-капролактама, вводимых в различной последовательности:

- 1 – ε-капролактam, 2 – ЭД-20;
- ◆— 1 – ЭД-20, 2 – ε-капролактam;
- △— одновременное введение;
- ×— исходный образец.

Говоря об изменении характерных для каучука свойств в результате модификации бинарными смесями, можно подчеркнуть, что:

1. Характер химических превращений и образование протяженных боковых фрагментов и дополнительной пространственной сетки определяет перечень позитивного изменения свойств: улучшаются физико-механические характеристики, истираемость, стойкость к агрессивным средам и др., при этом максимальные эффекты в изменениях свойств достигаются при суммарной концентрации модификаторов равной 3 масс.ч.

2. Концентрационные зависимости образцов, модифицированных смесями эпoxидов и лактамов, имеют экстремумы при соотношении компонентов 1 : 1, поскольку при этом образуются привитые фрагменты описанного выше состава (табл. 4), причем наибольшие эффекты наблюдаются в случае, когда модификаторы вводятся последовательно и первой – смола ЭД-20.

Таблица 3

Изменение свойств СКМС и резин на его основе, модифицированных добавками в различных соотношениях

Модификатор*	Прочностные свойства резин				Долговечность и износ резин		Деформационные свойства резин		Морозостойкость резин	Вулканизационные характеристики			Специальные свойства резин		Температурные переходы резиновых смесей		Деформационные свойства резиновых смесей	
	$\Delta\sigma_p$, %	$\Delta\epsilon_p$, %	$\Delta\epsilon_{ост}$, %	ΔB , %	ΔN , %	$\Delta\alpha$, %	ΔH , %	ΔE , %	ΔT_c , %	ΔT_b , %	ΔV_b , %	ΔS , %	$\Delta\alpha_n$, %	ΔT_c , %	ΔT_t , %	ΔP , %	$\Delta R'$, %	
1	-7,38	-39,19	+75,00	-23,44	-83,33	-34,59	-6,0	+8,82	+1,89	-39,74	+82,78	-64,58	-43,85	+7,94	-6,89	-2,22	+2,73	
2	-0,44	+8,11	+35,94	+1,41	+50,00	+23,81	-8,0	+2,94	-26,42	-15,38	+5,96	+108,3	-24,61	+11,11	+3,45	-25,78	+49,09	
3	+22,5	-27,03	+40,34	-34,38	-70,67	-2,38	+16,0	+2,94	-1,89	-34,62	+20,53	+13,54	-44,69	+3,17	-25,86	-20,89	+87,27	
4	+27,7	-5,41	+72,66	-23,46	-6,67	+42,86	+12,0	+5,88	0,00	-2,56	-17,22	-83,33	-28,94	-11,11	-10,34	-9,33	+17,27	
5	-13,85	-14,86	+45,19	-35,94	-80,00	-19,05	+10,5	+11,76	+3,77	-34,62	+12,58	-66,67	-45,34	+1,59	-25,86	-10,44	+70,00	
6	+48,9	-10,72	-21,56	0,00	9,52	-12,5	0,00	9,42	-35,89	+23,18	-46,88	-44,69	-1,59	-3,45	-10,67	+68,18		
7	-10,59	-22,97	+21,31	+3,12	-80,00	-0,94	+8,0	+5,88	-5,66	-35,89	+23,18	-46,88	-44,69	-1,59	-3,45	-10,67	+68,18	
8	+32,7	-24,32	-20,50	+9,49	-36,67	-7,44	+6,0	+2,94	-11,32	-17,95	+3,31	-45,83	-35,69	-6,35	-6,89	-6,89	+37,27	
9	-1,49	-14,86	-45,41	-7,81	-50,00	+2,84	+8,0	+11,76	+15,09	-29,49	+32,45	-52,08	-48,87	0,00	-46,55	-24,00	+97,27	
10	-1,49	-14,86	-45,41	-7,81	-50,00	+2,84	+8,0	+11,76	+15,09	-29,49	+32,45	-52,08	-48,87	0,00	-46,55	-24,00	+97,27	
11	+6,72	+10,81	-36,84	+3,44	-63,75	+3,79	+5,0	+8,82	-15,09	23,08	+5,96	-40,63	-33,76	+3,17	-34,48	-22,67	+111,82	

* - 1: ϵ -капролактан, 2: ЭД-20, 3: ϵ -капролактан - ЭД-20 (1:1), 4: ϵ -капролактан - ЭД-20 (1:2), 5: ϵ -капролактан - ЭД-20 (2:1),6: ЭД-20 - ϵ -капролактан (1:1), 7: ЭД-20 - ϵ -капролактан (1:2), 8: ЭД-20 - ϵ -капролактан (2:1), 9: совместное введение (1:1),10: совместное введение ЭД-20 (1) - ϵ -капролактан (2), 11: совместное введение ЭД-20 (2) - ϵ -капролактан (1).

Примечание:

Изменения (Δ) разрушающего напряжения (σ_p), относительного удлинения (ϵ_p), остаточного удлинения ($\epsilon_{ост}$), сопротивления раздиру (B), динамической выносливости при многократном растяжении (N), истираемости (α), твердости (H), эластичности (E), температуры хрупкости (T_c), оптимального времени вулканизации (T_b), скорости вулканизации (V_b), адгезии к латунированному металлокорду (S), равновесной степени набухания (α_n), температуры стеклования (T_c), температуры текучести (T_t), пластичности (P) и эластического восстановления (R).

3. Влияние добавок происходит по принципу суперпозиции и такие показатели, как повышение твердости и прочности резин, снижение времени вулканизации сырых резиновых смесей изменяются под действием ϵ -капролактама, а высокоэластические характеристики – под действием ЭД-20, совместное же введение модификаторов улучшает весь комплекс свойств.

Таблица 4

Свойства вулканизатов на основе СКМС, модифицированного смесевыми композициями (суммарная концентрация добавки 3 масс.ч.)

Показатели	Смесевые композиции (1 : 1) при вводе			
	последовательном		одновременно	заранее
	ϵ -капр (1)	ЭД-20 (1)		
1. Оптимальное время вулканизации, мин	13	13	11	15
2. Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,8	10,3	9,5	4,2
3. Сопротивление разрыву, МПа	18,3	22,3	17,5	18,2
4. Относительное удлинение, %	540	670	500	920
5. Остаточное удлинение, %	29	18	15	38
6. Сопротивление раздиру, МПа	6,19	7,78	6,82	6,83
7. Твердость, усл.ед.	58	59	57	60
8. Эластичность по отскоку, %	35	34	37	35
9. Температура хрупкости, °С	-61	-66	-66	-62
10. Истираемость, см ³ /кВт ч	205	196	225	440

Как видно из сравнения характеристик модифицированного СКМС со свойствами других каучуков общего назначения, введение смесевых композиций, в совокупности улучшая основные технологические и эксплуатационные свойства (время вулканизации, разрушающее напряжение, истираемость и др.), приближает их, таким образом, к уровню резин на основе СКИ-3 (табл. 5).

В ходе исследования были выявлены оптимальные составы модифицирующих систем и проведены опытно-промышленные испытания образцов модифицированных сырых резиновых смесей на базе СКМС и вулканизатов на его основе в ЦЗЛ ОАО «Нижекамский». Выводы, представленные в акте опытно-промышленных испытаний подтверждают перспективность проведенного исследования по улучшению комплекса базовых свойств резин на основе СКМС.

Таблица 5

Сравнительная характеристика вулканизатов на основе некоторых каучуков.

Показатели	СКМС (контр)	СКМС (станд)	СКМС (модиф)	НК	СКИ-3
1. Оптимальное время вулканизации, мин	20	60	13	10-20	10-20
2. Напряжение при удлинении 300%, МПа	4,9	6,5	7,3	7,0-10,0	3,5-8,0
3. Сопротивление разрыву, МПа	14,9	20,5	22,3	33,5	25,0-34,5
4. Относительное удлинение, %	760	600	670	600-750	650-800
5. Остаточное удлинение, %	60	20	20	30-45	30-45
6. Сопротивление раздиру, МПа	6,0	7,1	7,6	13,0-17,0	11,0-16,0
7. Твердость, усл.ед.	50	68	56	65-75	65-70
8. Эластичность по отскоку, %	34	42	30	34-52	37-51
9. Температура хрупкости, °С	-62	-52	-66	-57	-
10. Истираемость, см ³ /кВт ч	210	230	190	130	170

ВЫВОДЫ

1. Изучены механизм, закономерности и эффективность химической модификации нестереорегулярного бутадиен-метилстирольного каучука эпоксисодержащими соединениями, лактамами и их смесями в различных соотношениях.

2. В результате изучения процессов, протекающих в модельных системах и реальных трехкомпонентных смесях, показано, что в основе химической модификации СКМС смесевыми композициями лежит взаимодействие эпоксисоединений с 1,2-непредельными связями в каучуке и последующее образование привитых фрагментов микроблочной структуры и дополнительных поперечных связей, содержащих эпоксидные и амидные звенья.

3. Установлено, что в ходе модификации СКМС индивидуальными добавками наилучшие свойства системы достигаются при вводе 1-3 масс.ч. модификатора.

4. Установлено, что максимальное улучшение комплекса свойств вулканизатов на основе СКМС достигается при модификации последнего смесями эпоксисоединений и лактамов в соотношении добавок 1:1, при

этом оптимальная суммарная концентрация модификаторов равна 3 масс.ч.

5. В результате опытно-промышленных испытаний установлено, что разработанные композиции являются перспективными с точки зрения повышения работоспособности шин и других изделий на основе СКМС.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

1. A.Kochnev, S.Galibeev, L.Ryazapova, V.Archireev "On the Determination of the Structure and the Properties of Polymers as the Basis of their Modification", European Conference on Macromolecular Physics "Morphology and Micromechanics of Polymers", Merseburg, Germany, 1998, P.232-237.

2. Рязанова Л.З., Николаева Т.В., Кочнев А.М. «О модификации нестереорегулярных бутадиеновых каучуков химически активными соединениями», Тез. Докладов XII Международной Конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98», Москва, 1998г, С.39

3. L.Ryazapova, I.Danilov "The regulation of deformation properties of various composition copolymers of butadiene and styren by modification", 7 Problemseminar "Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen", Merseburg, Germany, 1999, P.15.

4. Рязанова Л.З., Данилов И.В., Николаева Т.В., Кочнев А.М. «Регулирование свойств сополимеров бутадиена, стирола и акрилонитрила путем их химической модификации» Тез. Докл. II Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 1999, С.197.

5. Рязанова Л.З., Кочнев А.М., Хусаинов А.Д., Архиреев В.П. «О некоторых способах модификации бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков (обзор)» Деп. рукопись, №2984-В99 от 4.10.99г. Депонирована в ВИНТИ, 41с.

6. Николаева Т.В., Рязанова Л.З., Данилов И., Кочнев А.М. «О влиянии природы полимера на эффективность его модификации». Материалы Десятого симпозиума «Проблемы шин и резинородных композитов. Десятый юбилейный симпозиум» НИИШП, Москва, 1999г., С.178-190.

7. Фофанова О.В., Барнягина О.Н., Галибеев С.С., Рязанова Л.З. «Изучение реакций взаимодействия эпокси соединений с α -олефинами». Аннотации сообщений научной сессии КГТУ, Казань, 2000г., С.40.

8. Рязанова Л.З., Барнягина О.В., Гафаров А.М., Кочнев А.М. «Влияние макромолекулярных характеристик нестереорегулярных каучуков на эффективность модифицирования резиновых смесей на их

основе», Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума «Химия и физика полимеров в начале XXI века», Черноголовка, 2000г., С.4-2.

9. Рязанова Л.З., Кочнев А.М., Архиреев В.П., Галибеев С.С. «Модификация бутадиен-метилстирольного каучука смесями эпоксидов и лактамов». Изв. вузов: Химия и Хим. технол., Т. 43, вып. 5, 2000г., С.110-113.

Соискатель



Заказ **292**

Тираж **80 экз.**

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

200